

分析化学的手法による 古代ガラスの研究

はじめに 日本で出土する古代のガラスは、西洋のガラスと比べるとその材質が多様化していることが特徴である。そして、それは歴史的な変遷に伴っている事が次第に明らかにされてきた。本研究は分析化学的手法により古代ガラスの材質を明らかにし、鉛同位体比法と併せて原料鉱石の産地などから生産地域の推定を行い、古代におけるガラスの流通システムを明らかにするものである。

ここでは、これまで調査を行った弥生時代から奈良時代の114の遺跡から出土した約1200点の試料と、平安時代から鎌倉時代の5遺跡から出土した約30点の試料の材質と、併せて行った鉛同位体比測定の結果についてその概要をまとめた。

なお、材質調査はエネルギー分散型微小領域蛍光X線分析および、一部の試料については誘導プラズマ蛍光分析法(ICP法)と蛍光分析法を用いて定量をおこなった。いずれも風化層を除去して未風化部分を直接もしくは試料採取して測定した。また、鉛同位体比測定については山崎一雄、白幡浩志および平尾良光、齋藤 務の各氏との共同研究により、質量分析計を用いて測定した。

古代ガラスの種類 古代ガラスの材質による種類については定まった分類基準がないため、筆者はまず融剤の種類からガラスを大きく分類し、さらに主要ガラス構成酸化物の組み合わせから各種類のガラスに分類している(表1)。

ガラス材質の歴史の変遷 鉛バリウムガラスは日本に伝えられた最初のガラスで、弥生時代前期末～中期初頭頃から出現して、古墳時代が始まる頃に衰退した。北部九州地域からの出土が多く報告されているが、分析例が増加するにつれて山陽、山陰畿内、東海地域あたりまで分布していたことが明らかになった。いっぽう、鉛バリウムガラスにやや遅れて、あるいはほぼ同じ頃に鉛ガラスとカリガラスが出現した。鉛ガラスは出土例が少なくその詳細は不明である。カリガラスは、広範な地域からかつ多量に発見されている。その分布は九州沖縄県から東北地方までが推定される。

ソーダ石灰ガラスは、弥生時代後期前半頃から出現し

I. アルカリ珪酸塩ガラス

1. NWM + NWF $K_2O \cdot SiO_2$ 系 (カリガラス)
2. 2・NWM + NWF $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ 系 (カリ石灰ガラス)
3. 2・NWM + NWF $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ 系 (ソーダ石灰ガラス)
4. 2・NWM + IM + NWF $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ 系 (同上)
5. 3・NWM + NWF $(Na_2O \cdot K_2O) \cdot CaO \cdot SiO_2$ 系 (混合アルカリガラス)

II. 鉛珪酸塩ガラス

1. IM + NWF $PbO \cdot SiO_2$ 系 (鉛ガラス)
2. IM + NWM + NWF $PbO \cdot BaO \cdot SiO_2$ 系 (鉛バリウムガラス)

III. アルカリ鉛珪酸塩ガラス

1. NWF + IM + NWF $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ 系 (カリウム鉛ガラス)

NWM:網目修飾酸化物、IM:中間酸化物、NWF:網目形成酸化物

表1 構成酸化物から分類した古代ガラスの種類

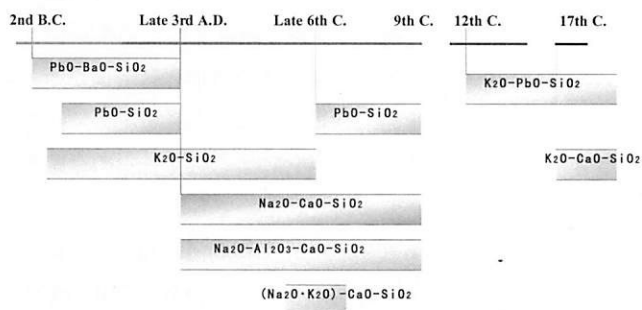


図1 各種類のガラスの歴史的な変遷

ているが、一般的には後期後半頃から流通を始めたと考えられる。この時期はガラスの材質に大きな変革をもたらした時期でもある。つまり前述の鉛バリウムガラスが衰退して、ソーダ石灰ガラスが登場する時期である。ソーダ石灰ガラスは、酸化ナトリウムと酸化カルシウム、二酸化珪素が主要構成成分となっているガラスをさしており、所謂「西方地域：西アジアからヨーロッパ」で発達したガラスである。日本で出土するソーダ石灰ガラスは2種類が発見され、一つは「西方タイプ」で他方は酸化アルミニウム含有量が多い、所謂「アジアタイプ」で、古墳時代に多彩な色調をもたらしたガラスでもある。このガラスの起源はインドから東南アジア地域で、それらがアジア諸国などに伝えられ中国や朝鮮半島などを經由して日本に入ってきたと推定される。古墳時代末頃まではソーダ石灰ガラスの全盛期となった。

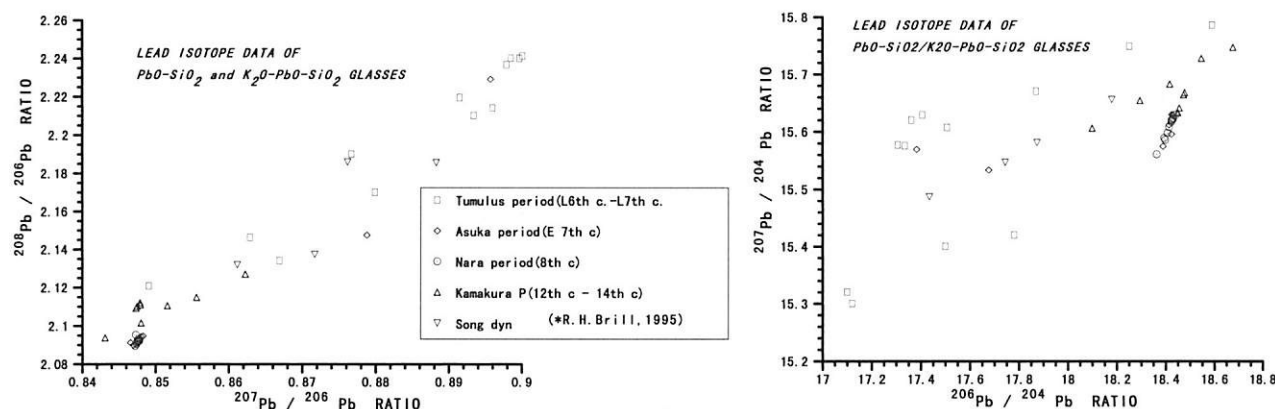


図2 鉛ガラス／カリウム鉛ガラスの同位体比

いっぽう、弥生時代に全盛をきわめたカリガラスも古墳時代には衰退するが途絶えることなく存続していた。古墳からはソーダ石灰ガラスに伴って少数のカリガラスが混在して出土することなどから、ソーダ石灰ガラスとカリガラスが個々に流通していたとは考えにくい。

古墳時代末（6世紀末）頃から高鉛含有の鉛ガラスが出現をはじめ、同じ時期にカリガラスが衰退した。これより以降の飛鳥時代から奈良時代は「鉛ガラスの時代」になり、ソーダ石灰ガラスも著しく衰退した。奈良時代以降はガラスそのものが衰退し、12世紀前後頃からカリウム鉛ガラス、現在で言われている「クリスタルガラス」が出現する（図1参照）。このカリウム鉛ガラスは中国の宋代に開発されたガラスで、日本で出土するものと中国のものとは化学組成に差異は認められない。

ガラスの色調 日本で出土する古代のガラスは各種の色調が知られている。その殆どは金属イオンによる着色法である。

鉛バリウムガラスは、銅イオンによる緑色が多く、カリガラスは銅イオンによる淡青色とコバルトイオンによる青紺色ガラスが多い。ソーダ石灰ガラスもコバルトイオンによる青紺色が多く、また、高アルナ含有のソーダ石灰ガラスは多彩な色調をもっており、鉄イオンによる黄色やこれに銅イオンが加わると黄緑色の着色ができる。また、このタイプのガラスには酸化鉛が多く含有しており、これも着色に関与していると考えられる。

本研究では、コバルトイオンによる青紺色のガラスに混入した不純物から原料鉱石の推定をおこなった結果、青紺色カリガラスはマンガン含有量が多いことからコバ

ルト土鉱（アスボラン）が原料と推定される。同様な特徴をもつガラスは、6世紀頃から出現する一部の青紺色ソーダ石灰ガラスにも見られ、同じコバルト原料が使用され、それは中国産のコバルト土鉱と推定される。いっぽう、大半の青紺色ソーダ石灰ガラスはマンガン含有量が少なく、輝コバルト土鉱などが原料と推定された。いっぽう、青紺色の混合アルカリガラスもマンガン含有量が多く、コバルト土鉱が原料として推定されたが、鉛や銅の含有量がカリガラスとは全く異なることから、原料のコバルト土鉱は明らかに異なっている。

ガラスの鉛同位体比 鉛同位体比法を用いたガラスの研究は、アルカリ珪酸塩ガラスにも適応されだした。ここでは鉛を原料としたガラスで6世紀以降のものについてまとめた（図2参照）。

6世紀末から7世紀末頃の鉛ガラスの多くは朝鮮半島産の鉛鉱石によって製造されているものが多く、三彩釉（鉛釉）には中国産の鉛鉱石で作られたものも検出されている。7世紀末頃になると、飛鳥池遺跡で発見されたガラス埴埴に見られるように国産鉛鉱石を原料とした鉛ガラスの製造が始められた。平城京から出土したガラス埴埴に残存する鉛ガラスも飛鳥池遺跡で発見された鉛ガラスも所謂「奈良時代の鉛」が使用されており、国産の鉛ガラスが多量に製造された。中世の遺跡から発見されるカリウム鉛ガラスのあるものは長崎県対州産の鉛鉱石が使用されたと推定されるものが発見されている。その他のものは中国産鉛鉱石が関与しており、所謂「奈良時代の鉛」は使用されず衰退した。

（肥塚隆保／埋文センター）